

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Mai 2001 (17.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/34298 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: B01J 29/04,
C07D 301/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/11165

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. November 2000 (10.11.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 54 322.4 10. November 1999 (10.11.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CHEN, Yi [CN/CN];
Apartment 301, Nan Xiu Cun 25, Nanjing 210093 (CN).
DING, Weiping [CN/CN]; Apartment 405, Gu Lou Dis-
trict Er Tiao Xiang 18, Nanjing 210093 (CN). CHUN,
Yuan [CN/CN]; Apartment 520, Nan Yuan 16 #, Nan-
jing 210093 (CN). MA, Lian [CN/CN]; Zhong Shan Xi
Lu 800-53-404, Shanghai 20005 (CN). MÜLLER, Ulrich
[DE/DE]; Am Stecken 14a, 67435 Neustadt (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD,
SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OXIDE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: OXID UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to an oxide comprising at least the elements Si and Ti, at least non-crystalline silicon dioxide and at least one crystalline silicate phase, which comprises at least one zeolite structure. The non-crystalline silicon dioxide is coated on at least one silicate phase, which comprises at least one zeolite structure. The oxide is characterised in that it comprises no silicon-carbon bonds.

(57) Zusammenfassung: Oxid, umfassend mindestens die Elemente Si und Ti, mindestens nicht-kristallines Siliciumdioxid und mindestens eine kristalline Silikatphase, die mindestens eine Zeolithstruktur aufweist, wobei nicht-kristallines Siliciumdioxid auf mindestens einer kristallinen Silikatphase, die mindestens eine Zeolithstruktur aufweist, aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid keine Silicium-Kohlenstoff-Bindungen aufweist.

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/34298 A1

Oxid und Verfahren zu dessen Herstellung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Oxid, das die Elemente Silicium und Titan umfaßt und weiterhin mindestens zwei verschiedene Siliciumdioxid-Phasen aufweist, wobei eine dieser Phasen nicht-kristallin und mindestens eine dieser Phasen eine kristalline Phase mit Zeolithstruktur ist, wobei das Oxid dadurch ausgezeichnet ist, daß es keine Silicium-Kohlenstoff-Bindungen enthält. Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieses Oxides sowie die Verwendung des Oxides als Katalysator.

Poröse oxidische Materialien werden in einer ganzen Reihe von technischen und großtechnischen Verfahren eingesetzt. Insbesondere zu erwähnen sind hierbei solche Oxide, die Zeolithstruktur aufweisen. Bevorzugte Einsatzgebiete sind beispielsweise katalytische Verfahren, in denen diese Materialien unter anderem als Katalysator verwendet werden.

Bei einigen dieser Verfahren ist es erforderlich, daß das oxidische Material, das aus bestimmten Herstellungsverfahren als acides Material gewonnen wird, in seiner Acidität abgestumpft wird. Gleichzeitig wird es angestrebt, daß das in seiner Acidität abgestumpfte Material ausreichend stabil ist, so daß diese Behandlung, die die Acidität beeinflusst, nach einer Regeneration des oxidischen Materials nicht mehr wiederholt werden muß.

25

In der US 4,937,216 wird beispielweise ein Katalysator für die Epoxidation von Olefinen beschrieben, der einen synthetischen Zeolith der Formel $x\text{TiO}_2(1-x)\text{SiO}_2$ enthält. Die Oberfläche des zur Epoxidation verwendeten Katalysators weist hierbei Si-O-Si(R)₃-Gruppen auf, die aus einer Umsetzung eines Vorläufers des Katalysators mit Verbindungen der allgemeinen Struktur X-Si-(R)₃ resultieren. Nachteilig ist bei dieser Vorgehensweise, daß im eingesetzten Katalysator Si-C-Bindungen vorliegen, die die Stabilität insoweit

negativ beeinflussen, daß nach einem oder mehreren Regenerationsschritten die Behandlung mit Verbindungen $X-Si(R)_3$ wiederholt werden muß. Gerade die Regenerierung ist aber wesentlicher Bestandteil moderner katalytischer Verfahren, da die Wiederverwendung eines Katalysators aus ökonomischer und ökologischer Sicht
5 erforderlich ist. Diese Regeneration wird allerdings durch ungenügend stabile Katalysatoren erschwert, wodurch die ökonomischen und ökologischen Vorteile wieder verloren gehen.

In der US 4,824,976 wird ein Verfahren zur Epoxidation von Olefinen offenbart, wobei
10 hierbei diejenigen Katalysatoren eingesetzt werden, die schon in der oben diskutierten US 4,937,216 beschrieben sind. Selbstverständlich weist daher auch dieses Verfahren die oben erwähnten Nachteile auf.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Oxid bereitzustellen, das diese
15 Nachteile nicht aufweist.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Oxid, umfassend mindestens die Elemente Si und Ti, mindestens nicht-kristallines Siliciumdioxid und mindestens eine kristalline Silikatphase, die mindestens eine Zeolithstruktur aufweist, wobei nicht-
20 kristallines Siliciumdioxid auf mindestens einer kristallinen Silikatphase, die mindestens eine Zeolithstruktur aufweist, aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid keine Silicium-Kohlenstoff-Bindungen aufweist.

Erfindungsgemäß kann das Oxid eine oder mehrere kristalline Silikatphasen aufweisen,
25 wobei jede dieser mindestens einen kristallinen Silikatphasen eine oder mehrere Zeolithstrukturen aufweisen kann. Dabei ist es nicht erforderlich, daß die mindestens eine Silikatphase ausschließlich in mindestens einer Zeolithstruktur vorliegt. Ebenso ist auch eine kristalline Silikatphase denkbar, die neben der mindestens einen Zeolithstruktur

mindestens eine weitere kristalline Struktur, nicht zu den Zeolithstrukturen zählende Kristallstruktur aufweist.

5 Ebenso ist es auch denkbar, daß das erfindungsgemäße Oxid mindestens eine Silikatphase aufweist, die mindestens eine Zeolithstruktur aufweist, sowie mindestens eine weitere Silikatphase, die kristallin ist und eine Struktur aufweist, die nicht zu den Zeolithstrukturen gezählt wird.

10 Zeolithe an sich sind bekanntermaßen kristalline Alumosilikate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, die Mikroporen aufweisen. Der Begriff „Mikroporen“, wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, entspricht der Definition in „Pure Appl. Chem.“ 57 (1985) S. 603-619, und bezeichnet Poren mit einem Porendurchmesser von kleiner 2 nm. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht über die bekannten
15 Strukturen findet sich beispielsweise bei W. M. Meier, D. H. Olson und Ch. Baerlocher in „Atlas of Zeolite Structure Types“, Elsevier, 4. Auflage, London 1996.

Im besonderen existieren Zeolithe, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silikatgitter anstelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) vorhanden ist. Die Titanzeolithe,
20 insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder der EP-A 0 405 978.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine
25 Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa 960 cm^{-1} identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen TiO_2 -Phasen unterscheiden.

Dabei sind im einzelnen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob-,
30 Zirkoniumhaltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-,

AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-,
ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA-, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-,
CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-,
DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-,
5 HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-,
MAZ-, MEL-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-,
MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-,
RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-,
STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WIE-, WEN-, YUG-, ZON-
10 Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehr der vorgenannten Strukturen. Denkbar
sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der
Struktur des ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige
Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

15 Als besonders bevorzugt sind für das erfindungsgemäße Verfahren Ti-Zeolithe mit MFI-,
MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur anzusehen. Als weiter bevorzugt sind im einzelnen die
Ti-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als „TS-1“, „TS-2“, „TS-3“
bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu β -Zeolith isomorphen Gerüststruktur zu
nennen.

20

Das erfindungsgemäße Oxid kann weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des UTD-1,
CIT-1, CIT-5, MCM-22 oder MCM-61 umfassen. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind
solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen. Derartige Zeolithe sind unter
anderem in der US-A 5 430 000 und der WO 94/29408 beschrieben, deren diesbezüglicher
25 Inhalt vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.
Als besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Ti-Zeolithe mit MFI-,
MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur anzusehen. Als ebenfalls bevorzugt sind auch Ti-
Zeolithe mit einer zu β -Zeolith isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

Außer Silicium und Titan kann die mindestens eine kristalline Silikatphase mit mindestens einer Zeolithstruktur auch zusätzliche Elemente wie z.B. Aluminium, Zirkon, Vanadium, Zinn, Zink, Eisen, Tellur, Niob, Tantal, Chrom, Kobalt, Nickel, Gallium, Germanium, Bor oder geringe Mengen an Fluor enthalten.

5

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Oxid, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eines der Elemente aus der Gruppe, bestehend aus Al, B, Fe, Ga, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Te, Nb, Ta und Cr, umfaßt.

- 10 Unter anderem ist es hierbei denkbar, daß die bereits oben beschriebene, mindestens eine kristalline Phase, die mindestens eine Zeolithstruktur aufweist, eines oder mehrere dieser Elemente umfaßt. Insbesondere ist es bei dieser Ausführungsform denkbar, daß eines oder mehrere dieser Elemente in der mindestens einen Zeolithstruktur selbst enthalten sind. Selbstverständlich ist es aber auch möglich, daß in dem Fall, daß diese kristalline Phase neben
15 der mindestens einen Zeolithstruktur mindesten eine weitere kristalline Struktur, die nicht zu den Zeolithstrukturen gezählt wird, aufweist, mindestens eine dieser weiteren Strukturen mindestens eines dieser Elemente umfaßt. Selbstverständlich können eines oder mehrere dieser Elemente sowohl in mindestens einer der Zeolithstrukturen als auch in mindestens einer der weiteren kristallinen Strukturen, die nicht zu den Zeolithstrukturen gezählt werden,
20 enthalten sein. Irgendzwei der im erfindungsgemäßen Oxid enthaltenen kristallinen Strukturen können natürlich gleiche oder auch verschiedene der oben aufgeführten Elemente aufweisen.

- In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Oxides können eines oder
25 mehrere dieser Elemente auch vollständig oder teilweise in einer oder mehreren weiteren Komponenten des Oxides enthalten sein, die weder kristalline noch nicht-kristalline Silikatphasen sind.

- Im allgemeinen ist es denkbar, daß das vom Oxid umfaßte Titan entweder in der mindestens
30 einen nicht-kristallinen Silikatphase oder einer kristallinen Silikatphase, deren Struktur nicht

zu den Zeolithstrukturen gezählt wird, oder in einer oder mehreren weiteren Komponenten des Oxides oder in zwei oder mehr davon enthalten ist. In den oben beschriebenen Zeolithstrukturen kann das Titan demgemäß teilweise oder auch vollständig durch beispielsweise Vanadium, Zirkonium, Chrom, Niob oder Eisen oder durch ein Gemisch aus
5 zwei oder mehr davon ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom, Niob oder Eisen zur Summe aus Silicium und Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom, Niob oder Eisen liegt dabei in der Regel im Bereich von 0,01:1 bis 0,1:1.

Bevorzugt weist das erfindungsgemäße Oxid mindestens eine kristalline Silikatphase mit
10 Zeolithstruktur auf, die neben Si und O auch Ti enthält. Selbstverständlich umfaßt die vorliegende Erfindung hierbei auch Ausführungsformen des Oxids, bei denen mindestens eine kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur neben Si und O auch Ti enthält und ebenso mindestens ein weiterer Bestandteil des Oxides, wie beispielsweise eine kristalline Silikatphase, deren Struktur nicht zu den Zeolithstrukturen gerechnet wird, oder mindestens
15 eine nicht-kristalline Silikatphase oder eine oder mehrere andere Komponenten des Oxides oder zwei oder mehr dieser Bestandteile Ti enthalten.

Vorzugsweise umfaßt das erfindungsgemäße Oxid Titan-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zirkonium-Zeolithe, weiter bevorzugt Titan-Zeolithe und insbesondere Titansilicalite.

20

Was die Porenstruktur der mindestens einen kristallinen Silikatphase mit Zeolithstruktur anbelangt, so existieren diesbezüglich keine besonderen Beschränkungen. So sind Strukturen mit Mikroporen, mit Mesoporen oder mit Makroporen oder mit Mikro- und Mesoporen oder mit Mikro- und Makroporen oder mit Mikro- und Meso- und Makroporen
25 denkbar, wobei die Definition dieser Poren im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Definition in „Pure. Appl. Chem.“ 45, S. 71 ff. entspricht und Mikroporen mit einem Durchmesser von kleiner oder gleich 2 nm, Mesoporen mit einem Durchmesser von größer 2 nm bis ungefähr 50 nm und Makroporen mit einem Durchmesser von größer als 50 nm charakterisiert.

30

Sollte das Oxid mindestens eine weitere kristalline Silikatphase aufweisen, deren Struktur nicht zu den Zeolithstrukturen gezählt wird, so trifft für diese Silikatphase hinsichtlich der Porenstruktur selbstverständlich das für die kristalline Silikatphase Gesagte zu. Auch auf gegebenfalls im Oxid vorliegende weitere poröse Komponenten, die weder kristalline noch nicht-kristalline Silikatphasen sind, trifft hinsichtlich der Porenstruktur das für die kristalline Silikatphase Gesagte zu.

Hierbei ist es beispielsweise denkbar, daß das Oxid eine mesostrukturierte Oxidphase umfaßt, die nicht-kristallin ist, aber dennoch ein Ordnungsprinzip aufweist. Solche mesostrukturierten Oxide sind beispielweise in der DE-A 196 39 016 beschrieben, die diesbezüglich durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird.

Was das Herstellungsverfahren des erfindungsgemäßen Oxides anbelangt, so existieren im wesentlichen keine Beschränkungen, solange aus diesem Verfahren das erfindungsgemäße Oxid erhalten wird. Bevorzugt wird das Oxid in einem Verfahren hergestellt, in dem ein geeignetes oxidisches Material, das mindestens eine kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur aufweist, mit einem geeigneten Silan oder Silanderivat behandelt wird.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines Oxids, umfassend mindestens die Elemente Si und Ti, mindestens nicht-kristallines Siliciumdioxid und mindestens eine kristalline Silikatphase, in dem

(a) ein oxidisches Material, umfassend mindestens die Elemente Si und T und mindestens eine kristalline Silikatphase, die mindestens eine Zeolithstruktur aufweist, hergestellt wird und

(b) das aus (a) erhaltene oxidische Material

(i) in mindestens einem Lösungsmittel umgesetzt wird mit mindestens einem Silan oder mindestens einem Silanderivat oder mit einem Gemisch aus zwei

oder mehr davon unter Erhalt einer Mischung, umfassend mindestens ein oxidisches Umsetzungsprodukt und das mindestens eine Lösungsmittel,

aus der Mischung direkt im Anschluß an die Umsetzung das mindestens eine Lösungsmittel unter Erhalt des mindestens einen oxidischen Umsetzungsproduktes entfernt wird und

direkt im Anschluß an die Entfernung des mindestens einen Lösungsmittels das mindestens eine oxidische Umsetzungsprodukt unter Erhalt des Oxides calciniert wird, oder

(ii) in der Gasphase umgesetzt wird mit mindestens einem Silan oder mindestens einem Silanderivat oder mit einem Gemisch aus zwei oder mehr davon unter Erhalt mindestens eines oxidischen Umsetzungsproduktes und

direkt im Anschluß an die Umsetzung das mindestens eine oxidische Umsetzungsprodukt unter Erhalt des Oxides calciniert wird.

Der Begriff „direkt im Anschluß“, wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung benutzt wird, bedeutet, daß zwischen einem ersten Verfahrensschritt und einem weiteren Verfahrensschritt, der direkt im Anschluß an diesen ersten Verfahrensschritt erfolgt, kein anderer Verfahrensschritt erfolgt, aufgrund dessen die ein oder mehreren Produkte, die aus dem ersten Verfahrensschritt resultieren, beeinflußt werden. Insbesondere umfaßt daher der Begriff „direkt im Anschluß“, wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung benutzt wird, eine Verfahrensführung, in dem der erste Verfahrensschritt und der direkt im Anschluß an diesen ersten Verfahrensschritt erfolgende Verfahrensschritt kontinuierlich ineinander übergehen und zusammen einen einzigen Verfahrensschritt darstellen.

In diesem erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens eine nicht-kristalline Silikatphase durch Behandlung des oxidischen Ausgangsmaterials auf mindestens eine kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur aufgebracht. Selbstverständlich sind hiermit auch solche Ausführungsformen des Verfahrens umfaßt, in dem das oxidische Ausgangsmaterial neben der mindestens einen kristallinen Silikatphase mit Zeolithstruktur

weitere Bestandteile wie beispielsweise eine oder mehrere kristalline Silikatphasen mit Strukturen, die nicht zu den Zeolithstrukturen gezählt werden, oder mindestens eine nicht-kristalline Silikatphase oder eine oder mehrere weitere Komponenten aufweist, solange gewährleistet ist, daß durch das Verfahren eine nicht-kristalline Silikatphase auf
5 mindestens einer kristallinen Silikatphase mit Zeolithstruktur aufgebracht wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Verfahren wird gemäß (a) ein oxidisches Material hergestellt, das einen Titanzeolithen umfaßt. Was die Herstellung dieses Materials anbelangt, so sind prinzipiell alle geeigneten Verfahren denkbar. Typischerweise
10 stellt man die vorgenannten Titanzeolithe dadurch her, daß man ein wäßriges Gemisch aus einer SiO_2 -Quelle, einem Titanoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base, wie z.B. Tetrapropylammoniumhydroxid, gegebenenfalls noch in Gegenwart von Alkalilauge, in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur mehrere Stunden oder wenige Tage lang umsetzt, wobei ein kristallines Produkt erhalten wird. Dieses wird in der Regel abfiltriert,
15 gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der stickstoffhaltigen organischen Base bei erhöhter Temperatur calciniert. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselnden Anteilen mit vier-, fünf- oder sechsfacher Koordination vor (Behrens et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, S. 678 - 680). Daran kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer
20 Wasserstoffperoxidlösung anschließen, wonach anschließend das Titanzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß, wie es etwa in der EP-A-0 276 362 beschrieben wird. Der so erhaltene pulverförmige Titanzeolith kann nun abschließend unter Zusatz von geeigneten Bindemitteln in einem Formgebungsschritt verarbeitet werden. Eine Methode hierzu wird beispielsweise in der EP-A 0 200 260 beschrieben.

25 Die oben beschriebene Kristallisation des Titanzeoliths aus geeigneten Ausgangsstoffen durch hydrothermale Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 250 °C über einen ausreichend langen Zeitraum durchgeführt, wobei sich temperaturbedingt ein autogener Druck einstellt.

Bezüglich der Herstellung des oben erwähnten Formkörpers sind sämtliche geeigneten Verfahren denkbar. Unter anderem bevorzugt kann der Titanzeolith beispielsweise mit einem Binder, einer organischen viskositätssteigernden Substanz und einer Flüssigkeit zum Anteigen der Masse versetzt und in einem Knetter oder Koller verdichtet werden. Anschließend kann
5 die erhaltene Masse auch mittels Strangpresse oder Extruder verformt werden. Die erhaltenen Formkörper werden anschließend getrocknet und gegebenenfalls calciniert.

Unter anderem kann es notwendig sein, chemisch inerte Binder zu verwenden, die einen Einsatz des herzustellenden Oxides als beispielsweise Katalysator bei der Umsetzung
10 reaktiver Edukte ermöglichen.

Geeignete Binder stellen eine Reihe von Metalloxiden dar. Beispielsweise seien Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder des Zirkons genannt. Siliciumdioxid als Binder ist beispielsweise in den Druckschriften US 5,500,199 und US 4,859,785 offenbart.

15

Bei derartigen Bindern kann es beispielsweise notwendig sein, daß der Gehalt an (Erd)alkalimetallionen möglichst niedrig ist, weshalb eine Verwendung von (erd)alkalimetallarmen bzw. (erd)alkalimetallfreien Binderquellen notwendig wird.

20 Zur Herstellung der oben genannten Metalloxid-Binder kann man als Edukte entsprechende Metalloxidsole verwenden. Bei der Herstellung von beispielsweise der erwähnten (erd)alkalimetallarmen bzw. (erd)alkalimetallfreien Siliciumdioxid-Binder dient demgemäß (erd)alkalimetallarmes bzw. (erd)alkalimetallfreies Kieselsol als Binderquelle.

25 Solche Formkörper können unter anderem dadurch erhalten werden, daß man in einer Stufe des Verfahrens den Titanzeolith mit Metalloxidsol und/oder Metalloxid vermischt, wobei das Metalloxidsol und das Metalloxid jeweils einen niedrigen Gehalt an (Erd)alkalimetallionen aufweisen.

30 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Metalloxidsol durch Hydrolyse mindestens eines Metallsäureesters hergestellt.

Die zur Hydrolyse anstehenden Metallsäureester können vor der Hydrolyse gereinigt werden. Dabei sind alle geeigneten Verfahren denkbar. Bevorzugt werden die Metallsäureester vor der Hydrolyse einer Destillation unterzogen.

5

Hinsichtlich der Hydrolyse des Metallsäureesters kommen prinzipiell alle möglichen Verfahren in Betracht. Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren die Hydrolyse jedoch im wäßrigen Medium durchgeführt.

- 10 Katalysiert werden kann die Hydrolyse durch Zugabe basischer oder saurer Substanzen. Bevorzugt werden dabei basische oder saure Substanzen, die sich durch Calcinieren rückstandsfrei entfernen lassen. Vor allem werden Substanzen, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, Alkylamine, Alkanolamine, Arylamine, Carbonsäuren, Salpetersäure und Salzsäure, verwendet. Insbesondere werden Ammoniak, Alkylamine, Alkanolamine und
- 15 Carbonsäuren verwendet.

Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren als Metallsäureester unter anderem Orthokieselsäureester verwendet.

- 20 Die Hydrolyse der Metallsäureester erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren bei Temperaturen von 20 bis 100 °C, bevorzugt von 60 bis 95 °C sowie bei pH-Werten von 4 bis 10, bevorzugt von 5 bis 9, besonders bevorzugt von 7 bis 9.

- Im erfindungsgemäßen Verfahren werden aus der Hydrolyse Metalloxidsole, unter
- 25 anderem Kieselsole erhalten, die unter anderem einen Gehalt an (Erd)alkalimetallionen von weniger als 800 ppm, bevorzugt weniger als 600 ppm, weiter bevorzugt weniger als 400 ppm, weiter bevorzugt weniger als 200 ppm, weiter bevorzugt weniger als 100 ppm, besonders bevorzugt weniger als 50 ppm, weiter besonders bevorzugt weniger als 10 ppm und insbesondere weniger als 5 ppm aufweisen.

30

Der Gehalt der erfindungsgemäß hergestellten Metalloxidsole an Metalloxid beträgt im allgemeinen bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%.

Der bei der Hydrolyse entstehende Alkohol wird im erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel abdestilliert. Geringe Mengen an Alkohol können jedoch im Metalloxidsol verbleiben, solange sie in den weiteren Schritten des erfindungsgemäßen Verfahrens keine störenden Auswirkungen zeigen.

Vorteilhaft für den großtechnischen Einsatz der erfindungsgemäß hergestellten Metalloxidsole ist deren Eigenschaft, keine Tendenzen zur Gelbildung zu zeigen. Spezielle Vorsichtsmaßnahmen zur Verhinderung der Gelbildung sind damit überflüssig. Die Lagerfähigkeit der erfindungsgemäß hergestellten Metalloxidsole beträgt mehrere Wochen, wodurch die zeitliche Koordination mit weiteren Verfahrensschritten unproblematisch wird.

Erfindungsgemäß wird im Verfahren beispielsweise ein Gemisch, umfassend mindestens den Titanzeolith und mindestens ein Metalloxid, hergestellt, wobei als Metalloxidquelle ein Metalloxidsol verwendet wird, das wie oben beschrieben hergestellt wird.

Prinzipiell bestehen keine Einschränkungen bezüglich des Verfahrens zur Herstellung des Gemisches. Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren jedoch eine Suspension, enthaltend mindestens den Titanzeolith und Metalloxidsol, versprüht.

Dabei bestehen hinsichtlich des Gehaltes der Suspension an Titanzeolith keine Einschränkungen, solange die Verarbeitbarkeit der Suspension beim Herstellen und Versprühen gewährleistet ist.

Die Hauptbestandteile der Suspension sind im allgemeinen Titanzeolith, Metalloxidsol und Wasser. Ferner kann die Suspension noch Restspuren organischer Verbindungen enthalten. Diese können beispielsweise aus der Herstellung des Zeolithen stammen. Ebenso sind Alkohole denkbar, die aus der Hydrolyse von Metallsäureester entstehen oder Substanzen, die wie oben beschrieben zur Förderung der Hydrolyse von Metallsäureester zugesetzt werden.

In Abhängigkeit davon, welche Feuchtigkeit das Gemisch zur weiteren Verarbeitung aufweisen soll, kann sich eine Trocknung anschließen. Dabei können alle denkbaren Verfahren angewendet werden. Bevorzugt erfolgt die Trocknung des Gemisches gleichzeitig mit dem Versprühen in einem Sprühtrocknungsvorgang. Bevorzugt werden die Sprühtrockner mit Inertgasen, besonders bevorzugt mit Stickstoff oder Argon betrieben.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Titanzeolith mit mindestens einem Metalloxid vermischt, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist.

10

In dem Fall, daß der Titanzeolith mit zwei oder mehr Metalloxiden vermischt wird, ist es denkbar, den Titanzeolith zuerst mit einem Metalloxid zu vermischen und das erhaltene Gemisch mit einem weiteren Metalloxid zu vermischen. Falls gewünscht, kann dieses erhaltene Gemisch wiederum mit einem weiteren Metalloxid vermischt werden. Ebenso ist es möglich, den Titanzeolith mit einem Gemisch aus zwei oder mehr Metalloxiden zu vermischen.

15

Bei Herstellung eines (erd)alkalimetallarmen oxidischen Materials ist der (Erd)alkalimetallgehalt dieses Metalloxides oder des Gemisches aus zwei oder mehr Metalloxiden im allgemeinen kleiner als 800 ppm, bevorzugt kleiner 600 ppm, besonders bevorzugt kleiner 500 ppm und insbesondere bevorzugt kleiner 200 ppm.

20

Solche Metalloxide mit einem niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen sind beispielsweise pyrogene Metalloxide, wobei als Beispiel für ein solches pyrogenes Metalloxid unter anderem pyrogene Kieselsäure genannt sei.

25

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es natürlich auch möglich, das Gemisch, das aus dem Vermischen des Titanzeolithen mit dem Metalloxid resultiert, mit mindestens einem Metalloxidsol, das gegebenenfalls einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist, zu vermischen. Bezüglich der Herstellung dieses Gemisches bestehen, wie bei der Herstellung des Gemisches aus Titanzeolith und Metalloxidsol, wie oben beschrieben, prinzipiell keine Einschränkungen. Bevorzugt wird jedoch eine

30

Suspension, umfassend das Gemisch aus dem mindestens einen Titanzeolithen und dem mindestens einen Metalloxid und das mindestens eine Metalloxidsol, versprüht. Hinsichtlich des Gehaltes dieser Suspension an Titanzeolith bestehen keine Einschränkungen, solange, wie bereits oben beschrieben, die Verarbeitbarkeit der Suspension gewährleistet ist.

5

Weiterhin ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens natürlich auch möglich, ein Gemisch, das aus der Vermischung von mindestens einem Titanzeolithen mit mindestens einem Metalloxidsol resultiert, mit mindestens einem Metalloxid, das gegebenenfalls einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist, zu vermischen. Dabei kann
10 sich die Vermischung mit dem mindestens einen Metalloxid direkt an die Herstellung des Gemisches aus dem mindestens einen Titanzeolithen und dem mindestens einen Metalloxidsol anschließen. Sollte, wie bereits oben beschrieben, nach der Herstellung des Gemisches aus dem mindestens einen Titanzeolithen und dem mindestens einen Metalloxidsol eine Trocknung erforderlich sein, ist es auch möglich, das Metalloxid nach der
15 Trocknung mit dem getrockneten Gemisch zu vermischen.

Ebenso ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich, den mindestens einen Titanzeolithen gleichzeitig mit mindestens einem Metalloxidsol und mindestens einem Metalloxid zu vermischen.

20

Das Gemisch, das nach einer der obenstehend beschriebenen Ausführungsformen der Erfindung erhalten wird, wird in einer weiteren Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens verdichtet. In diesem Verdichtungs- oder Verformungsschritt kann dabei optional weiteres Metalloxid eingebracht werden, wobei als Metalloxidquelle Metalloxidsol dient, das wie oben
25 beschrieben hergestellt wurde. Dieser Verarbeitungsschritt kann in allen dafür bekannten Apparaturen erfolgen, wobei jedoch Kneten, Kollern oder Extrudieren bevorzugt sind. Besonders bevorzugt für den großtechnischen Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Kollern verwendet.

30

Wird gemäß einer bereits oben beschriebenen Ausführungsform zuerst ein Gemisch aus dem Titanzeolithen und mindestens einem Metalloxid hergestellt, dieses Gemisch verdichtet und im Verdichtungsschritt zusätzlich Metalloxidsol, das einen niedrigen Gehalt an Alkali- und

Erdalkalimetallionen aufweist, zugegeben, so werden in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung 20 bis 80 Gew.-% Titanzeolith, 10 bis 60 Gew.-% Metalloxid und 5 bis 30 Gew.-% Metalloxidsol verwendet. Besonders bevorzugt werden 40 bis 70 Gew.-% Titanzeolith, 15 bis 30 Gew.-% Metalloxid und 10 bis 25 Gew.-% Metalloxidsol verwendet.

5 Diese Gewichtsprozentangaben sind jeweils bezogen auf das letztlich hergestellte oxidische Material in Form des Formkörper, wie untenstehend beschrieben.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das Vermischen des mindestens einen Titanzeolithen mit dem mindestens einen Metalloxid, das

10 gegebenenfalls einen niedrigen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallionen aufweist, während des Verdichtungsschritts. Ebenso ist es demgemäß möglich, im Verdichtungsschritt den mindestens einen Titanzeolithen, das mindestens eine Metalloxid und zusätzlich mindestens ein Metalloxidsol zu vermischen.

15 In diesem Verformungsschritt können zusätzlich eine oder mehrere vikositätssteigernde Substanzen als Anteigungsmittel zugegeben werden, die unter anderem dazu dienen, die Stabilität des uncalcinierten Formkörpers, wie untenstehend beschrieben, zu erhöhen. Dafür können alle geeigneten, aus dem Stand der Technik bekannten Substanzen verwendet werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Wasser sowie Mischungen von Wasser mit einer

20 oder mehreren organischen Substanzen, sofern diese mit Wasser mischbar sind, als Anteigungsmittel verwendet. Das Anteigungsmittel kann beim späteren Calcinieren des Formkörpers wieder entfernt werden.

Vorzugsweise werden organische, insbesondere hydrophile organische Polymere wie z.B.

25 Cellulose, Cellulosederivate wie beispielsweise Methylcellulose, Ethylcellulose oder Hexylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Ammonium(meth)acrylate, Tylose oder Gemische aus zwei oder mehr davon verwendet. Besonders bevorzugt wird Methylcellulose verwendet.

Als weitere Zusatzstoffe können Ammoniak, Amine oder aminartige Verbindungen wie z.B.

30 Tetraalkylammoniumverbindungen oder Aminoalkoholate zugesetzt werden. Derartige weitere Zusatzstoffe sind in der EP-A 0 389 041, der EP-A 0 200 260 und der WO 95/19222

beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme einbezogen werden.

Statt basischer Zusatzstoffe ist es auch möglich, saure Zusatzstoffe zu verwenden. Bevorzugt sind organische saure Verbindungen, die sich nach dem Verformungsschritt durch Calcinieren herausbrennen lassen. Besonders bevorzugt sind Carbonsäuren.

Die Menge an diesen Hilfsstoffen beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf den letztlich hergestellten Formkörper, wie untenstehend beschrieben.

Zur Beeinflussung von Eigenschaften des Formkörpers wie z.B. Transportporenvolumen, Transportporendurchmesser und Transportporenverteilung kann man weitere Substanzen, vorzugsweise organische Verbindungen, insbesondere organische Polymere als weitere Zusatzstoffe zugeben, die auch die Verformbarkeit der Masse beeinflussen können. Solche Zusatzstoffe sind unter anderem Alginat, Polyvinylpyrrolidone, Stärke, Cellulose, Polyether, Polyester, Polyamide, Polyamine, Polyimine, Polyalkene, Polystyrol, Styrol-Copolymere, Polyacrylate, Polymethylacrylate, Fettsäuren wie beispielsweise Stearinsäure, hochmolekulare Polyalkylenglykole wie beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polybutylenglykol, oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Die Gesamtmenge an diesen Stoffen, bezogen auf den letztlich hergestellten Formkörper, wie untenstehend beschrieben, beträgt vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%.

Die Zugabereihenfolge der oben beschriebenen Zusatzstoffe zu dem Gemisch, das gemäß einem der oben beschriebenen Verfahren erhalten wurde, ist unkritisch. Es ist sowohl möglich, zuerst weiteres Metalloxid via Metalloxidsol, anschließend die viskositätssteigernden und dann die die Transporteigenschaften und/oder die Verformbarkeit der verdichteten Masse beeinflussenden Substanzen einzubringen, als auch jede beliebige andere Reihenfolge.

Wahlweise kann vor der Verdichtung das in der Regel noch pulverförmige Gemisch 10 bis 180 min im Knetter oder Extruder homogenisiert werden. Dabei wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von ungefähr 10 °C bis zum Siedepunkt des Anteigungsmittels und Normaldruck oder leichtem überatmosphärischem Druck gearbeitet. Das Gemisch wird
5 solange geknetet, bis eine verstrangbare oder extrudierfähige Masse entstanden ist.

Die nach dem Verdichten zur Verformung anstehende Masse besitzt im erfindungsgemäßen Verfahren einen Anteil an Metalloxid von mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mindestens 15 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-%, insbesondere mindestens 30 Gew.-%,
10 bezogen auf die Gesamtmasse.

Prinzipiell können für die Knetung und die Verformung alle herkömmlichen Knet- und Verformungsvorrichtungen bzw. Verfahren, wie sie zahlreich aus dem Stand der Technik bekannt und für die Herstellung von z.B. Katalysator-Formkörpern geeignet sind, verwendet
15 werden.

Vorzugsweise werden Verfahren verwendet, bei denen die Verformung durch Extrusion in üblichen Extrudern, beispielsweise zu Strängen mit einem Durchmesser von üblicherweise ungefähr 1 bis ungefähr 10 mm, insbesondere ungefähr 1,5 bis ungefähr 5 mm erfolgt.
20 Derartige Extrusionsvorrichtungen werden beispielsweise in Ullmanns „Enzyklopädie der Technischen Chemie“, 4. Auflage, Bd. 2 (1972), S. 295 ff. beschrieben. Neben der Verwendung eines Extruders wird ebenfalls vorzugsweise eine Strangpresse verwendet. Im Falle einer großtechnischen Anwendung des Verfahrens wird besonders bevorzugt mit Extrudern gearbeitet.

25 Die Extrudate sind entweder Stränge oder Wabenkörper. Die Form der Waben ist beliebig. Es kann sich dabei beispielsweise um Rundstränge, Hohlstränge oder sternförmige Stränge handeln. Auch der Durchmesser der Waben ist beliebig. Über die äußere Form sowie den Durchmesser entscheiden in der Regel die prozeßtechnischen Anforderungen, die durch das
30 Verfahren, in dem der Formkörper eingesetzt werden soll, vorgegeben werden.

Nach Beendigung des Strangpressens oder des Extrudierens werden die erhaltenen Formkörper bei im allgemeinen 50 bis 250 °C, bevorzugt 80 bis 250 °C bei Drücken von im allgemeinen 0,01 bis 5 bar, bevorzugt 0,05 bis 1,5 bar im Laufe von ungefähr 1 bis 20 h getrocknet.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das oxidische Material, gleich ob als Formkörper oder als Pulver, vor der weiteren Umsetzung gemäß (b) calciniert. Diese anschließende Calciniierung erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 250 bis 800 °C, bevorzugt von 350 bis 600 °C und besonders bevorzugt von 400 bis 500 °C. Der Druckbereich wird ähnlich dem der Trocknung gewählt. In der Regel wird in sauerstoffhaltiger Atmosphäre calciniert, wobei der Sauerstoffgehalt 0,1 bis 90 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 22 Vol.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 10 Vol.-% beträgt.

Eine spezielle Ausführungsform der Erfindung besteht darin, der wie oben beschriebenen Suspension das Metalloxidsol zuzusetzen, die resultierende Suspension zu trocknen, vorzugsweise durch Sprühtrocknung, und das resultierende Pulver zu calcinieren. Das getrocknete und calcinierte Produkt kann dann wie oben beschrieben weiter verarbeitet werden.

Ganz allgemein kann das gemäß (a) erhaltene oxidische Material ein Pulver oder ein Formkörper sein. Dabei ist es unerheblich, ob das Pulver direkt aus der Herstellung des oxidischen Materials anfällt oder das Pulver durch spezifische Zerkleinerung eines Formkörpers hergestellt wird.

Selbstverständlich können die oben beschriebenen Stränge oder Extrudate konfektioniert werden. Sämtliche Verfahren zur Zerkleinerung sind dabei denkbar, beispielsweise durch Splittung oder Brechen der Formkörper, ebenso wie weitere chemische Behandlungen, wie beispielsweise oben beschrieben. Findet eine Zerkleinerung statt, wird dabei vorzugsweise Granulat oder Splitt mit einem Partikeldurchmesser von 0,1 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm erzeugt.

30

Dieses Granulat oder dieser Splitt und auch auf anderem Wege erzeugte Formkörper enthalten praktisch keine feinkörnigeren Anteile als solche mit ungefähr 0,1 mm Mindestpartikeldurchmesser.

- 5 Im Falle, daß das gemäß (a) erhaltenen oxidische Material mit dem mindestens einen Silan oder Silanderivat in mindestens einem Lösungsmittel umgesetzt wird, sind sämtliche für diese Umsetzung geeigneten Lösungsmittel denkbar. Insbesondere kann das mindestens eine Lösungsmittel oder das Lösungsmittelgemisch auf das oxidische Material und das Silan oder Silanderivat abgestimmt werden.

10

- Dabei sind sämtliche Vorgehensweisen, wie Silan oder Silanderivat, oxidisches Material und Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden, denkbar. So kann das oxidische Material beispielsweise in ein Lösungsmittel oder ein Lösungsmittelgemisch eingebracht werden und anschließend in die resultierende Lösung oder Suspension mindestens ein Silan oder
15 mindestens ein Silanderivat oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingebracht werden. Selbstverständlich können hierbei das mindestens eine Silan oder das mindestens eine Silanderivat oder das Gemisch aus zwei oder mehr davon bereits in einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch gelöst oder suspendiert sein.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das gemäß (a) calcinierte oxidische Material in eine Lösung gegeben, in der das mindestens eine Silan oder das mindestens eine Silanderivat oder das Gemisch aus zwei oder mehr davon, gelöst in einem wasserfreien Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, vorliegen.

- 25 Die Konzentrationen von oxidischem Material und/oder dem mindestens einen Silan oder dem mindestens einen Silanderivat oder dem Gemisch aus zwei oder mehr davon in den Ausgangslösungen, die, wie oben beschrieben werden, zusammengegeben werden oder in der Lösung, in der die Umsetzung vonstatten geht, ist unkritisch und kann den Erfordernissen der Reaktionsführung angepaßt werden. In der bevorzugten
30 Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, in der das oxidische Material zu

einer Lösung des mindestens einen Silans oder des mindestens einen Silanderivats oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon gegeben wird, liegt die Konzentration des mindestens einen Silans oder des mindestens einen Silanderivats oder des Gemisches aus zwei oder mehr davon in der Lösung im allgemeinen in einem Bereich, in dem
5 gewährleistet ist, daß die Umsetzung von Silan oder Silanderivat mit dem oxidischen Material im gewünschten Ausmaß gewährleistet ist. Bevorzugt liegt die Konzentration im Bereich von bis zu 5 Gew.-%, besonders bevorzugt bei ungefähr 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung aus Silan(derivat) und Lösungsmittel.

10 Die Umsetzung des oxidischen Materials mit dem mindestens einen Silan oder dem mindestens einen Silanderivat oder dem Gemisch aus zwei oder mehr davon findet bei Temperaturen statt, die bevorzugt unterhalb der Siedetemperatur der beteiligten Lösungsmittel liegen.. Unter anderem ist es in diesem Zusammenhang beispielsweise auch denkbar, die Temperatur während der Umsetzung zu erhöhen, um so beispielsweise die
15 Reaktion zu beschleunigen

Der Druck, unter dem die Reaktion durchgeführt wird, ist weitgehend unkritisch und kann an die speziellen Erfordernisse der Reaktionsführung angepaßt werden.

20 Die Umsetzungsdauer des oxidischen Materials mit dem Silan(derivat) kann im erfindungsgemäßen Verfahren im wesentlichen frei gewählt werden und je nach gewünschtem Umsetzungsgrad und/oder Reaktivität der Reaktionspartner und/oder der Reaktionstemperatur und/oder dem Reaktionsdruck eingestellt werden. Insbesondere liegt die Umsetzungsdauer im Bereich von einigen Minuten bis zu mehreren Stunden.

25

Selbstverständlich ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch denkbar, das oxidische Material in mehreren Stufen mit einem oder mehreren Silan(derivaten) umzusetzen. Insbesondere kann das oxidische Material in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mit dem Silan(derivat) umgesetzt werden und der resultierenden

Lösung, die das Umsetzungsprodukt umfaßt, weiteres Silan(derivat), gegebenenfalls gelöst in einem anderen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, zugegeben werden. Selbstverständlich kann das weitere Silan(derivat) gleich oder verschieden von dem ursprünglich eingesetzten Silan(derivat) sein.

5

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können selbstverständlich auch zwei oder mehr unterschiedliche oxidische Materialien in gegebenenfalls zwei oder mehr Stufen mit gegebenenfalls zwei oder mehr unterschiedlichen Silan(derivaten) in gegebenenfalls zwei oder mehr unterschiedlichen
10 Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen umgesetzt werden.

Direkt im Anschluß an die Umsetzung des oxidischen Materials mit dem mindestens einen Silan oder dem mindestens einen Silanderivat oder dem Gemisch aus zwei oder mehr davon wird das mindestens eine Lösungsmittel unter Erhalt des oxidischen
15 Umsetzungsproduktes entfernt. Hierfür sind wiederum sämtliche denkbaren Verfahren möglich. Unter anderem ist es denkbar, den Druck zu erniedrigen und so das mindestens eine Lösungsmittel abzusaugen. Ebenso ist es denkbar, die Temperatur über den Siedepunkt des Lösungsmittels oder die Siedepunkte der Lösungsmittel hinaus zu erhöhen. Selbstverständlich können diese Methoden auch kombiniert werden.

20

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß aus der in (i) hergestellten Mischung das mindestens eine Lösungsmittel entweder durch Temperaturerhöhung oder durch Druckerniedrigung oder durch sowohl Temperaturerhöhung als auch Druckerniedrigung entfernt wird.

25

Nach der wie oben beschriebenen Trocknung durch Lösungsmittelentzug wird in einem direkt folgenden Schritt das erhaltene oxidische Umsetzungsprodukt calciniert. Die Temperatur, die bei der Calcinierung des oxidischen Umsetzungsproduktes gewählt wird, ist unkritisch, solange gewährleistet ist, daß organische Reste, die durch die Umsetzung

- des oxidischen Materials mit dem mindestens einen Silan oder dem mindestens einen Silanderivat oder dem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Umsetzungsprodukt vorliegen, durch die Calcinierung restlos entfernt werden, so daß im nach der Calcinierung resultierenden Oxid keine Silicium-Kohlenstoff-Bindungen mehr vorliegen. Bevorzugt liegen die Temperaturen bei der Calcinierung im Bereich von 200 bis 750 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 400 bis 500 °C. Wie bereits bei der hinsichtlich der Trocknung beschriebenen Vorgehensweise kann auch die Calcinierung unter zusätzlicher Druckverminderung durchgeführt werden.
- 10 Die Dauer der Calcinierung ist wiederum unkritisch, solange gewährleistet ist, daß im nach der Calcinierung resultierenden Oxid keine Silicium-Kohlenstoff-Bindungen mehr vorliegen. Im allgemeinen liegen die Calcinierungsdauern im Bereich von 0,5 bis 24 h, bevorzugt im Bereich von 0,75 bis 12 h und besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 5 h.
- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Trocknung und Calcinierung zusammen in einem einzigen Schritt durchgeführt. Insbesondere wird die Mischung, die Lösungsmittel und oxidisches Umsetzungsprodukt umfaßt, daher nach der Umsetzung einem Temperatur- und Druckbereich ausgesetzt, in dem das mindestens eine Lösungsmittel entfernt und das oxidische Umsetzungsprodukt
- 20 unter Erhalt des erfindungsgemäßen Oxides calciniert werden.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Lösungsmittel bei einer Temperatur entfernt wird, bei der sowohl das mindestens eine Lösungsmittel entfernt als auch das

25 mindestens eine oxidische Umsetzungsprodukt calciniert wird.

Selbstverständlich ist auch eine Verfahrensführung denkbar, in der die Temperatur, der die Mischung, umfassend Lösungsmittel und oxidisches Umsetzungsprodukt, ausgesetzt wird, kontinuierlich oder in Stufen gesteigert wird und so allmählich von der Trocknung zur

Calcinierung übergegangen wird. Insbesondere kann hierbei auch der Druck variiert werden und somit der von der Temperatur bewirkte Trocknungs- und Calcinierungseffekt beeinflusst, bevorzugt verstärkt werden.

- 5 Die Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, in dem das oxidische Material in Lösung mit dem Silan(derivat) umgesetzt wird, wird bevorzugt dann angewendet, wenn das Silan(derivat) bei der gewünschten Umsetzungstemperatur und dem gewünschten Umsetzungsdruck als Flüssigkeit vorliegt. Ebenso ist aber auch denkbar, daß gasförmiges Silan(derivat) in das mindestens eine Lösungsmittel eingeleitet, im Lösungsmittel gelöst
10 und mit dem oxidischen Material umgesetzt wird.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das gemäß (a) erhaltene oxidische Material mit mindestens einem Silan oder mindestens einem Silanderivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon in der Gasphase
15 umgesetzt. Dieses Verfahren wird bevorzugt dann angewendet, wenn das Silan(derivat) bei der gewünschten Umsetzungstemperatur und dem gewünschten Umsetzungsdruck gasförmig ist.

- In einer weiter bevorzugten Ausführungsform wird das gasförmige Silan(derivat) in einem
20 oder mehreren Inertgasen verdünnt, bevor es mit dem oxidischen Material in Kontakt gebracht wird. Werden zwei oder mehr Silan(derivate) zur Umsetzung verwendet, so kann jedes dieser Silane oder Silanderivate separat in mindestens einem geeigneten Inertgas verdünnt werden. Die einzelnen Gasmischungen können dann zusammengeführt und als einziger Strom mit dem oxidischen Material in Kontakt gebracht werden. Ebenso ist es
25 denkbar, die einzelnen Gasmischungen getrennt mit dem oxidischen Material in Kontakt zu bringen, wobei das Inkontaktbringen der einzelnen Mischungen mit dem oxidischen Material gleichzeitig oder auch hintereinander erfolgen kann.

Bei dieser bevorzugten Ausführungsform wird im allgemeinen bei Temperaturen gearbeitet, bei denen das Silan oder Silanderivat einen für die Umsetzung ausreichenden Dampfdruck aufweist. Der Druck, der dabei gewählt wird, kann hierbei den gewünschten Reaktionsbedingungen angepaßt werden.

5

Im allgemeinen wird bei dieser Ausführungsform die Umsetzung während einer Zeit von 0,5 bis 10 Stunden durchgeführt, wobei jedoch auch längere oder kürzere Zeiten gewählt werden können, falls dies durch die Reaktionsparameter wie Druck und Temperatur oder durch eine spezielle Wahl der Reaktionspartner erforderlich sein sollte.

10

Selbstverständlich ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch denkbar, das oxidische Material zunächst in der Gasphase mit einem Silan(derivat) in Kontakt zu bringen und anschließend mit einem Silan(derivat) in Lösung in Kontakt zu bringen. Dies kann beispielsweise dadurch realisiert werden, daß das oxidische Material zunächst in der Gasphase, wie oben beschrieben, mit einem Silan(derivat) in Kontakt gebracht wird und anschließend mit einer Lösung, umfassend Lösungsmittel und Silan(derivat), in Kontakt gebracht wird. Weiter ist beispielsweise denkbar, das oxidische Material in Lösung mit einem Silan(derivat) umzusetzen und die erhaltene Lösung gasförmiges weiteres Silan(derivat) einzuleiten.

20

Direkt im Anschluß an die Gasphasenbehandlung des oxidischen Materials mit dem Silan(derivat) schließt sich die Calcinierung des erhaltenen oxidischen Umsetzungsproduktes an. Hierbei kann verwiesen werden auf die Ausführungsformen der Calcinierung, wie sie obenstehend im Zusammenhang mit der Umsetzung in Lösung beschrieben wurden.

25

Während die Atmosphäre, in der die Calcinierung durchgeführt wird, im wesentlichen keinen Einschränkungen unterliegt, so ist eine Atmosphäre, die Sauerstoff umfaßt, sowie

eine Calcinierung unter Luftausschluß bevorzugt. Besonders bevorzugt ist eine Sauerstoff-Atmosphäre.

5 Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß die Calcinierung bei Temperaturen von mehr als 200 °C in Anwesenheit von Sauerstoff stattfindet.

10 Sämtliche Silane und/oder Silanderivate, die mit einer kristallinen Silikatphase, die mindestens eine Zeolithstruktur aufweist, dergestalt umgesetzt werden können, daß durch diese Umsetzung auf diese kristalline Silikatphase eine nicht-kristalline Silikatphase aufgebracht wird, sind für das Verfahren der vorliegenden Erfindung geeignet.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform beschreibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet ist, daß das mindestens eine Silan oder das mindestens eine Silanderivat ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Trichlorsilan, Siliciumtetrachlorid, Methylhydrogendichlorsilan, Mono-, Di- und Trimethylchlorsilan, Tetraalkylorthosilikaten mit gleichen oder voneinander verschiedenen Alkylresten mit mehr als 2 C-Atomen, Hydrolysaten dieser Tetraalkylorthosilikate, Alkylalkoxysilanen mit gleichen oder voneinander verschiedenen Alkylresten und 20 Alkoxyresten, und den vorgenannten Silanen oder Silanderivaten, die zusätzlich eine oder mehrere funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-, Carboxyl-, Vinyl-, Glycidyl-, Amino- und Aminoalkylgruppen, aufweisen.

25 Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Silane oder Silanderivate, die mindestens eine Silicium-Kohlenstoff-Bindung aufweisen.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Silan oder das mindestens eine Silanderivat ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Methylhydrogendichlorsilan,

5 Mono-, Di- und Trimethylchlorsilan, Tetraalkylorthosilikaten mit gleichen oder voneinander verschiedenen Alkylresten mit mehr als 2 C-Atomen, Hydrolysaten dieser Tetraalkylorthosilikate, Alkylalkoxysilanen mit gleichen oder voneinander verschiedenen Alkylresten und Alkoxyresten, und den vorgenannten Silanen oder Silanderivaten, die
zusätzlich eine oder mehrere funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-, Carboxyl-, Vinyl-, Glycidyl-, Amino- und Aminoalkylgruppen, aufweisen.

10 In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform beschreibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren, in dem ein oxidisches Material in Form eines Formkörpers, hergestellt aus Titansilikalit der TS-1-Struktur und Siliciumdioxidbinder, mit 3-Aminopropyltriethoxysilan, gelöst in einem geeigneten wasserfreien Lösungsmittel, umgesetzt wird.

15 Das erfindungsgemäße Oxid oder das Oxid, hergestellt im erfindungsgemäßen Verfahren, kann bevorzugt als Katalysator eingesetzt werden.

20 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines Oxides, wie oben beschrieben, oder eines Oxides, hergestellt in einem Verfahren wie oben beschrieben, als Katalysator.

Insbesondere wird das Oxid zur Umsetzung von organischen Verbindungen eingesetzt. Unter anderem sind hierbei zu nennen:

- 25 - die Epoxidation von Olefinen wie z.B. die Herstellung von Propenoxid aus Propen und H_2O_2 oder aus Propen und Gemischen, die H_2O_2 in situ liefern;
- Hydroxylierungen wie z.B. die Hydroxylierung mono-, bi- oder polycyclischer Aromaten zu mono-, di- oder höher substituierten Hydroxyaromaten, beispielsweise die

Umsetzung von Phenol und H_2O_2 oder von Phenol und Gemischen, die H_2O_2 in situ liefern, zu Hydrochinon;

- die Umwandlung von Alkanen zu Alkoholen, Aldehyden und Säuren;
- 5 - die Oximbildung aus Ketonen unter Anwesenheit von H_2O_2 oder Gemischen, die H_2O_2 in situ liefern, und Ammoniak (Ammonoximierung), beispielsweise die Herstellung von Cyclohexanonoxim aus Cyclohexanon;
- 10 - Isomerisierungsreaktionen wie z.B. die Umwandlung von Epoxiden zu Aldehyden;
- sowie weitere in der Literatur mit derartigen Formkörpern, insbesondere Zeolith-Katalysatoren beschriebene Umsetzungen, wie sie beispielsweise von W. Hölderich in „Zeolites: Catalysts for the Synthesis of Organic Compounds“, Elsevier, Stud. Surf. Sci. Catal., 49, Amsterdam (1989), S. 69 bis 93, und insbesondere für mögliche
15 Oxidationsreaktionen von B. Notari in Stud. Surf. Sci. Catal., 37 (1987), S. 413 bis 425, oder in Advances in Catalysis, Vol. 41, Academic Press (1996), S. 253 bis 334 beschrieben sind.
- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des Oxides als Katalysator zur Epoxidierung von Olefinen mit Hydroperoxid, bevorzugt mit Wasserstoffperoxid.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung des Oxides, wie oben
25 beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid als Katalysator zur Epoxidierung von Olefinen eingesetzt wird.

Alkene, die für eine solche Funktionalisierung durch Epoxidation in Frage kommen, sind beispielsweise Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperylen,
30 Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen,

Tridecen, Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinyloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A, Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinylessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich vorkommende Fette und Öle.

Vorzugsweise eignen sich die vorstehend ausführlich diskutierten Oxide für die Epoxidation von Alkenen mit 2 bis 8 C-Atomen, weiter bevorzugt von Ethen, Propen oder Buten, und insbesondere von Propen zu den entsprechenden Alkenoxiden.

Nach Einsatz als Katalysator können die erfindungsgemäßen Oxide nach sämtlichen geeigneten Verfahren zum erneuten Einsatz als Katalysator regeneriert werden. Im einzelnen sind dabei unter anderem die folgenden Verfahren zu nennen:

1. ein Verfahren, das das Erhitzen eines verbrauchten Katalysators bei einer Temperatur von weniger als 400 °C, aber höher als 150 °C in Gegenwart von molekularem Sauerstoff für einen Zeitraum, der ausreichend zur Erhöhung der Aktivität des verbrauchten Katalysators ist, umfaßt, wie es in der EP-A 0 743 094 beschrieben ist;
2. ein Verfahren, das das Erwärmen eines verbrauchten Katalysators bei einer Temperatur von 150 °C bis 700 °C in Gegenwart eines Gasstroms, der höchstens 5 Vol.-% molekularen Sauerstoffs enthält, über einen Zeitraum, der ausreicht, um die Aktivität des verbrauchten Katalysators zu verbessern, umfaßt, wie es in der EP-A 0 790 075 beschrieben ist;

3. ein Verfahren, in dem ein verbrauchter Katalysator durch Erhitzen bei 400 bis 500 °C in Gegenwart eines Sauerstoff enthaltenden Gases oder durch Waschen mit einem Lösungsmittel, vorzugsweise bei einer Temperatur, die 5 °C bis 150 °C höher ist als die während der Umsetzung verwendete Temperatur, behandelt wird, wie es in der JP-A 3 11 45 36 beschrieben wird;

4. ein Verfahren, in dem ein verbrauchter Katalysators durch Calcinieren bei 550 °C an Luft oder durch Waschen mit Lösungsmitteln behandelt wird, wobei die Aktivität des Katalysators wiederhergestellt wird, wie es in „Proc. 7th Intern. Zeolite Conf. 1986 (Tokyo)“ beschrieben wird;

5. ein Verfahren zur Regenerierung eines Katalysators, das die folgenden Stufen (A) und (B) umfaßt:

(A) Aufheizen eines zumindest teilweise deaktivierten Katalysators auf eine Temperatur im Bereich 250 °C bis 600 °C in einer Atmosphäre, die weniger als 2 Vol.-% Sauerstoff enthält, und

(B) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800 °C, vorzugsweise 350 bis 600 °C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von 0,1 bis 4 Vol.-% aufweist,

wobei das Verfahren auch die weiteren Stufen (C) und (D),

(C) Beaufschlagen des Katalysators bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800 °C, vorzugsweise 350 bis 600 °C, mit einem Gasstrom, der einen Gehalt an einer Sauerstoff-liefernden Substanz oder an Sauerstoff oder an einem Gemisch aus zwei oder mehr davon im Bereich von mehr als 4 bis 100 Vol.-% aufweist,

(D) Abkühlen des in Stufe (C) erhaltenen regenerierten Katalysators in einem Inertgasstrom, der bis zu 20 Vol.-% eines Flüssigkeitsdampfes, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser, einem Alkohol, einem Aldehyd, einem Keton, einem Ether, einer Säure, einem Ester, einem Nitril, einem Kohlenwasserstoff sowie einem Gemisch aus zwei oder mehr davon,

umfassen kann. Details bezüglich dieses Verfahrens sind der DE-A 197 23 949.8 zu entnehmen.

Weiter ist es ebenso denkbar, den Katalysator zur Regenerierung mit mindestens einer Wasserstoffperoxidlösung oder auch mit einer oder mehreren oxidierenden Säuren zu waschen. Selbstverständlich können auch die vorstehend beschriebenen Methoden in geeigneter Weise miteinander kombiniert werden.

Werden die erfindungsgemäßen Oxide als Katalysatoren eingesetzt, so weisen sie im Vergleich zu Katalysatoren, die, bis auf die Behandlung mit Silanen, in der gleichen Art und Weise hergestellt wurden, eine höhere Selektivität auf. Weiter sind die erfindungsgemäßen Oxide nach einem Einsatz als Katalysator mechanisch stabiler als Katalysatoren, die zwar mit Silanen behandelt wurden, die jedoch nicht direkt im Anschluß an die Umsetzung mit Silanen bzw. direkt im Anschluß an die Trocknung calciniert wurde.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von TS-1

- 5 In einem Vierhalskolben (4 l Inhalt) wurden 910 g Tetraethylorthosilicat vorgelegt und aus einem Tropftrichter innerhalb von 30 min mit 15 g Tetraisopropylorthotitanat unter Rühren (250 U/min, Blattrührer) versetzt. Es bildete sich eine farblose, klare Mischung. Anschließend versetzte man mit 1600 g einer 20 gew.-%igen Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (Alkaligehalt < 10 ppm) und rührte noch eine Stunde nach. Bei 90 bis 100 °C wurde das aus
10 der Hydrolyse gebildete Alkoholgemisch (ca. 900 g) abdestilliert. Man füllte mit 3 l Wasser auf und gab das mittlerweile leicht opaque Sol in einen 5 l fassenden Rührautoklaven aus Edelstahl.

- Mit einer Heizrate von 3 °C/min wurde der verschlossene Autoklav (Ankerrührer, 200 U/min)
15 auf eine Reaktionstemperatur von 175 °C gebracht. Nach 92 Stunden war die Reaktion beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch (weiße Suspension) wurde abzentrifugiert und mehrfach mit Wasser neutral gewaschen. Der erhaltene Feststoff wurde bei 110 °C innerhalb von 24 Stunden getrocknet (Auswaage: 298 g).
- 20 Anschließend wurde unter Luft bei 550 °C in 5 Stunden das im Zeolithen verbliebene Templat abgebrannt. (Calcinierungsverlust: 14 Gew.-%).

- Das reinweiße Produkt hatte nach naßchemischer Analyse einen Ti-Gehalt von 1,3 Gew.-% und einen Gehalt an Restalkali unterhalb 100 ppm. Die Ausbeute auf eingesetztes SiO₂ betrug
25 97 %. Die Kristallite hatten eine Größe von 0,05 bis 0,25 µm, und das Produkt zeigte im IR-Spektrum eine typische Bande bei ca. 960 cm⁻¹.

Beispiel 2: Herstellung von 1 mm-Strängen aus TS-1

120 g Titansilicalit-Pulver, synthetisiert gemäß Beispiel 1, wurden mit 48 g Tetramethoxysilan 2 h lang im Knetter vermischt. Anschließend wurden 6 g Walocel (Methylcellulose) zugegeben. Zum Anteigen gab man nun 77 ml einer Wasser-Methanol-Mischung zu, in welcher der Methanolgehalt 25 Gew.-% betrug. Diese Masse wurde weitere 2 h im Knetter verdichtet und dann in einer Strangpresse zu 1 mm-Strängen verformt. Die erhaltenen Stränge wurden bei 120 °C 16 h lang getrocknet und dann bei 500 °C 5 h lang calciniert.

10

Beispiel 3:

Eine Menge von 15 g des Katalysators aus Beispiel 2 wurde für die Dauer von 3 Stunden auf 500 °C erhitzt und in einem Exsikkator unter Feuchtigkeitsausschluß abgekühlt.

15

In 250 ml wasserfreiem Ethanol wurden 1,9 g 3-Aminopropyltriethoxysilan gelöst und die erkalteten Katalysatorstränge in einem abgeschlossenen Rührkolben hinzugefügt. Für die Dauer von 10 Stunden wurde der Ansatz bei geringer Drehzahl durchmischt.

20 Anschließend wurden das Lösungsmittel abgedampft und die Katalysatorstränge bei 550°C innerhalb von 6 Stunden unter Luft calciniert. Die durch die Modifikation erreichte Gewichtszunahme, auf das Ausgangsmaterial bezogen, betrug 2 %.

Beispiel 4:

25

Die Katalysatoren aus Beispiel 2 (unmodifiziert) und Beispiel 3 (erfindungsgemäß) wurden in der Epoxidation von Propen mit Wasserstoffperoxid gegeneinander verglichen.

Dazu wurden jeweils 14 g der Katalysatorstränge in einen Rohrreaktor eingebaut. Bei 40 °C wurde stündlich eine Mischung aus 7,6 g Wasserstoffperoxid (40 Gew.-%) in 43 g Methanol und 7,3 g Propen über die Katalysatoren gefahren.

- 5 Die Reaktionsausträge nach dem Reaktor wurden gaschromatographisch (Säule: Stabilwax-Carbowax) analysiert.

Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt das unterschiedliche Verhalten in der Selektivität beider Katalysatoren hinsichtlich der unerwünschten Nebenprodukte wie Methoxypropanole und Propandiol, bei ansonsten gleicher Bildung von Propylenoxid.

Tabelle 1

Katalysator	Laufzeit / h	Propylenoxid / Gew.-%	Methoxy- propanole / ppm	Propandiol / ppm
Bsp. 2	123	7,4	3300	400
Bsp. 2	192	7,6	3300	700
Bsp. 2	290	7,4	3100	400
Bsp. 2	411	7,3	3700	n.b.
Bsp. 2	507	7,1	3800	600
Bsp. 3	121	7,2	1900	300
Bsp. 3	194	7,5	3100	300
Bsp. 3	287	7,6	3000	n.b.
Bsp. 3	385	7,0	1700	300
Bsp. 3	481	7,0	3200	500

Beispiel 5: Vergleich der mechanischen Stabilität

20 gemäß Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel) hergestellte 1 mm-Stränge aus TS-1 sowie 20 gemäß Beispiel 3 hergestellte erfindungsgemäße 1 mm-Stränge aus TS-1 wurden bezüglich
5 ihrer Seitendruckfestigkeit überprüft. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

	Unmodifizierte Stränge	Erfindungsgemäße Stränge
Seitendruckfestigkeit / N (Mittelwert)	10,8	16,7

Patentansprüche

- 5 1. Oxid, umfassend mindestens die Elemente Si und Ti, mindestens nicht-kristallines Siliciumdioxid und mindestens eine kristalline Silikatphase, die mindestens eine Zeolithstruktur aufweist, wobei nicht-kristallines Siliciumdioxid auf mindestens einer kristallinen Silikatphase, die mindestens eine Zeolithstruktur aufweist, aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid keine Silicium-Kohlenstoff-
- 10 Bindungen aufweist.
2. Oxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine kristalline Silikatphase mindestens eine Zeolithstruktur der Gruppe, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-,
- 15 AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA-, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-,
- 20 LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MEI-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WIE-, WEN-, YUG-, ZON-Struktur sowie zu
- 25 Mischstrukturen aus zwei oder mehr der vorgenannten Strukturen, aufweist.
3. Oxid nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eines der Elemente aus der Gruppe, bestehend aus Al, B, Fe, Ga, V, Zr, Ge, Sn, Zn, Te, Nb, Ta und Cr, umfaßt.

4. Verfahren zur Herstellung eines Oxids, umfassend mindestens die Elemente Si und Ti, mindestens nicht-kristallines Siliciumdioxid und mindestens eine kristalline Silikatphase, in dem

5 (a) ein oxidisches Material, umfassend mindestens die Elemente Si und Ti und mindestens eine kristalline Silikatphase, die mindestens eine Zeolithstruktur aufweist, hergestellt wird und

(b) das aus (a) erhaltene oxidische Material

10 (i) in mindestens einem Lösungsmittel umgesetzt wird mit mindestens einem Silan oder mindestens einem Silanderivat oder mit einem Gemisch aus zwei oder mehr davon unter Erhalt einer Mischung, umfassend mindestens ein oxidisches Umsetzungsprodukt und das mindestens eine Lösungsmittel,

15 aus der Mischung direkt im Anschluß an die Umsetzung das mindestens eine Lösungsmittel unter Erhalt des mindestens einen oxidischen Umsetzungsproduktes entfernt wird und

direkt im Anschluß an die Entfernung des mindestens einen Lösungsmittels das mindestens eine oxidische Umsetzungsprodukt unter Erhalt des Oxides calciniert wird, oder

20 (ii) in der Gasphase umgesetzt wird mit mindestens einem Silan oder mindestens einem Silanderivat oder mit einem Gemisch aus zwei oder mehr davon unter Erhalt mindestens eines oxidischen Umsetzungsproduktes und

direkt im Anschluß an die Umsetzung das mindestens eine oxidische Umsetzungsprodukt unter Erhalt des Oxides calciniert wird.

25

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß aus der in (i) hergestellten Mischung das mindestens eine Lösungsmittel entweder durch Temperaturerhöhung oder durch Druckerniedrigung oder durch sowohl Temperaturerhöhung als auch Druckerniedrigung entfernt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Lösungsmittel bei einer Temperatur entfernt wird, bei der sowohl das mindestens eine Lösungsmittel entfernt als auch das mindestens eine oxidische Umsetzungsprodukt calciniert wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Calcinierung bei Temperaturen von mehr als 200 °C in Anwesenheit von Sauerstoff stattfindet.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Silan oder das mindestens eine Silanderivat ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Methylhydrogendichlorsilan, Mono-, Di- und Trimethylchlorsilan, Tetraalkylorthosilikaten mit gleichen oder voneinander verschiedenen Alkylresten mit mehr als 2 C-Atomen, Hydrolysaten dieser Tetraalkylorthosilikate, Alkylalkoxysilanen mit gleichen oder voneinander verschiedenen Alkylresten und Alkoxyresten, und den vorgenannten Silanen oder Silanderivaten, die zusätzlich eine oder mehrere funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-, Carboxyl-, Vinyl-, Glycidyl-, Amino- und Aminoalkylgruppen, aufweisen.
9. Verwendung eines Oxids gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 oder eines Oxids, herstellbar in einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 4 bis 8, als Katalysator.
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid als Katalysator zur Epoxidierung von Olefinen eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/11165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J29/04 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 1 048 639 A (MITSUI CHEMICALS INC) 2 November 2000 (2000-11-02) the whole document	1,2,4,5, 7-9
A	WO 99 28030 A (CATINAT JEAN PIERRE ;SOLVAY (BE); STREBELLE MICHEL (BE)) 10 June 1999 (1999-06-10) claims 1,2,6-8,10 page 2, line 31 -page 3, line 2 page 5, line 11 - line 21	1,9,10
A	WO 99 26936 A (AMORE MICHAEL BRIAN D ;DU PONT (US); SCHWARZ STEPHAN (US)) 3 June 1999 (1999-06-03) claims 1,3-7 page 3, line 15 -page 5, line 25 -/-	1,2,4, 8-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 March 2001

Date of mailing of the international search report

29/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/11165

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 568 336 A (ARCO CHEM TECH) 3 November 1993 (1993-11-03) claims 1,17 page 3, line 39 - line 60 -----	1,2,4, 8-10
A	EP 0 230 949 A (ENIRICERCH SPA ; ENICHEM SINTESI (IT)) 5 August 1987 (1987-08-05) page 3, line 10 - line 22 -----	1,2,4, 8-10
A	US 5 621 122 A (WIJESEKERA KANTHI S ET AL) 15 April 1997 (1997-04-15) column 8, line 56 - line 59; claim 1 -----	1,2,4, 8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/11165

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1048639	A	02-11-2000	JP 2001009291 A	16-01-2001
WO 9928030	A	10-06-1999	BE 1011578 A	09-11-1999
			AU 1435899 A	16-06-1999
WO 9926936	A	03-06-1999	EP 1044196 A	18-10-2000
EP 0568336	A	03-11-1993	US 5262550 A	16-11-1993
			AT 129708 T	15-11-1995
			DE 69300720 D	07-12-1995
			DE 69300720 T	11-04-1996
			ES 2079236 T	01-01-1996
			JP 6009592 A	18-01-1994
EP 0230949	A	05-08-1987	IT 1190605 B	16-02-1988
			IT 1190606 B	16-02-1988
			AT 78475 T	15-08-1992
			DE 3780476 A	27-08-1992
			DE 3780476 T	17-12-1992
			ES 2033693 T	01-04-1993
			GR 3005253 T	24-05-1993
			JP 2118264 C	06-12-1996
			JP 8016105 B	21-02-1996
			JP 62185081 A	13-08-1987
			US 4824976 A	25-04-1989
			US 4937216 A	26-06-1990
US 5621122	A	15-04-1997	US 5453511 A	26-09-1995
			US 5374747 A	20-12-1994
			CA 2138840 A	24-06-1995
			CN 1113454 A	20-12-1995
			EP 0659685 A	28-06-1995
			JP 7242649 A	19-09-1995
			RU 2140819 C	10-11-1999
			SG 50357 A	20-07-1998
			US 5527520 A	18-06-1996
			US 5695736 A	09-12-1997
			US 5684170 A	04-11-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J29/04 C07D301/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 1 048 639 A (MITSUI CHEMICALS INC) 2. November 2000 (2000-11-02) das ganze Dokument	1,2,4,5, 7-9
A	WO 99 28030 A (CATINAT JEAN PIERRE ; SOLVAY (BE); STREBELLE MICHEL (BE)) 10. Juni 1999 (1999-06-10) Ansprüche 1,2,6-8,10 Seite 2, Zeile 31 - Seite 3, Zeile 2 Seite 5, Zeile 11 - Zeile 21	1,9,10
A	WO 99 26936 A (AMORE MICHAEL BRIAN D ; DU PONT (US); SCHWARZ STEPHAN (US)) 3. Juni 1999 (1999-06-03) Ansprüche 1,3-7 Seite 3, Zeile 15 - Seite 5, Zeile 25	1,2,4, 8-10
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. März 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/03/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rigondaud, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 568 336 A (ARCO CHEM TECH) 3. November 1993 (1993-11-03) Ansprüche 1,17 Seite 3, Zeile 39 - Zeile 60 ---	1,2,4, 8-10
A	EP 0 230 949 A (ENIRICERCHÉ SPA ; ENICHEM SINTESI (IT)) 5. August 1987 (1987-08-05) Seite 3, Zeile 10 - Zeile 22 ---	1,2,4, 8-10
A	US 5 621 122 A (WIJESEKERA KANTHI S ET AL) 15. April 1997 (1997-04-15) Spalte 8, Zeile 56 - Zeile 59; Anspruch 1 -----	1,2,4, 8-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Klass. A. Zeichen

PCT/EP 00/11165

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1048639	A	02-11-2000	JP	2001009291 A	16-01-2001
WO 9928030	A	10-06-1999	BE	1011578 A	09-11-1999
			AU	1435899 A	16-06-1999
WO 9926936	A	03-06-1999	EP	1044196 A	18-10-2000
EP 0568336	A	03-11-1993	US	5262550 A	16-11-1993
			AT	129708 T	15-11-1995
			DE	69300720 D	07-12-1995
			DE	69300720 T	11-04-1996
			ES	2079236 T	01-01-1996
			JP	6009592 A	18-01-1994
EP 0230949	A	05-08-1987	IT	1190605 B	16-02-1988
			IT	1190606 B	16-02-1988
			AT	78475 T	15-08-1992
			DE	3780476 A	27-08-1992
			DE	3780476 T	17-12-1992
			ES	2033693 T	01-04-1993
			GR	3005253 T	24-05-1993
			JP	2118264 C	06-12-1996
			JP	8016105 B	21-02-1996
			JP	62185081 A	13-08-1987
			US	4824976 A	25-04-1989
			US	4937216 A	26-06-1990
US 5621122	A	15-04-1997	US	5453511 A	26-09-1995
			US	5374747 A	20-12-1994
			CA	2138840 A	24-06-1995
			CN	1113454 A	20-12-1995
			EP	0659685 A	28-06-1995
			JP	7242649 A	19-09-1995
			RU	2140819 C	10-11-1999
			SG	50357 A	20-07-1998
			US	5527520 A	18-06-1996
			US	5695736 A	09-12-1997
			US	5684170 A	04-11-1997

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.